

## 公開特許公報

昭52-113386

⑤Int. Cl<sup>2</sup>.  
 C 09 K 3/34 // 102  
 G 02 F 1/13  
 G 09 F 9/00  
 G 09 F 9/30

識別記号  
 13(9) C 0  
 101 E 5  
 101 E 9  
 104 G 0

日本分類  
 7229-4A  
 7013-54  
 7129-54  
 7348-23

⑩公開 昭和52年(1977)9月22日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全8頁)

## ④安定化液晶組成物

②特願 昭51-30475

②出願 昭51(1976)3月19日

②発明者 伊沢晃

川崎市川崎区大師駅前1-16-7-708

②発明者 角田市良

川崎市多摩区生田1891番地

②出願人 大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町1-12

同 角田市良

川崎市多摩区生田1891番地

②代理人 弁理士 猪股清 外3名

## 明細書

## 発明の名称

安定化液晶組成物

## 特許請求の範囲

1.(a) ネマチック液晶70~95重量%とコレステリック液晶5~30重量%とからなる混合液晶、および

(b) 该混合液晶基準で0.01~10重量%のアルキルハライドおよび/または弗羅系界面活性剤を含むことを特徴とする、安定化されたメモリー型液晶組成物。

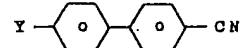
## 2. 前記ネマチック液晶が、一般式

$$X_1 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - X_2$$
  
 (X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>はそれぞれ、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~9のアルコキシ基、シアノ基から選ばれる。)のシラフ液晶化合物の少くとも1種を含む特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 前記ネマチック液晶が、前記混合液晶基準で、40~60重量%のp-メトキシベンジリデン-p-

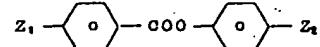
ブチルアニリン、20~40重量%のp-エトキシベンジリデン-p'ブチルアニリン、および7~20重量%のp-ヘキシルオキシベンジリデン-p-シアノアニリンまたはp-ブトキシベンジリデン-p-シアノアニリン、からなる特許請求の範囲第2項に記載の組成物。

## 4. 前記ネマチック液晶が一般式



(Yは炭素数4~15のアルキルもしくはアルコキシ基、または炭素数8~30のアルキルフェニル基もしくはアルコキシフェニル基)で表わされるビフェニル液晶化合物の少くとも1種を含む、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

## 5. 前記ネマチック液晶が一般式

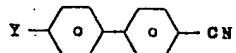


(Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>はそれぞれシアノ基、炭素数3~8のアルキル基、炭素数4~9のアルコキシ基から選ばれ、ともにアルキル基であり得るが、ともにシアノ基あるいはアルコキシ基ではあり得ない)であるフェニルベンゾエート液晶化合物の少くとも一

種を含む、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

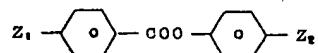
6. 前記ネマチック液晶が、前記混合液晶基準で、

(i) 一般式



(Y: 炭素数4～15のアルキルもしくはアルコキシ基、または炭素数8～30のアルキルフェニル基もしくはアルコキシフェニル基)で表わされるビフェニル液晶化合物の少くとも一種／～30重量%；および

(ii) 一般式



(Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>は、それぞれシアノ基、炭素数3～8のアルキル基、炭素数4～8のアルコキシ基から選ばれ；ともにアルキル基であり得るが、ともにシアノ基あるいはアルコキシ基ではあり得ない)であるフェニルベンゾエート液晶化合物の少くとも一種50～94重量%からなる、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

#### 発明の詳細な説明

本発明はメモリー型液晶表示一すなわち電界無

特開昭52-113386(2)

印加時には透明であるが、電界印加により白濁し、この状態を印加電圧を取り除いた後も維持し得る液晶の性質を利用した表示一に用いる新規なネマチック-コレステリック混合液晶組成物に関する。

従来、ネマチック液晶を用いた表示装置としては、負の誘電異方性を有するロ型ネマチック液晶を用いた動的散乱効果による表示と；正の誘電異方性を有するD型ネマチック液晶と偏光板を用いた電界効果による表示；の2つのタイプがあつた。

動的散乱効果による表示は、液晶層に電流を流した時に生ずる液晶分子の回転、振動等に基づく光の散乱効果を表示に用いたものであり；電界効果による表示に比べ表示が明るいという特長があるが、表示に10～数十V、数十μA/cm<sup>2</sup>と比較的に大電圧、大電流を要し、消費電力が電界効果型に比べはるかに大きくなる難点を有する。また、本質的に電流が必要である為、反応を生じやすく、寿命が短くなりやすいという欠点がある。

一方電界効果による表示は駆動電圧が1～数Vと低く、電流も約1μA/cm<sup>2</sup>と小さい。また本質的

に電流の流れる必要がないので寿命も長いという特長を有する。しかしながら偏光板の使用が必要であるため表示は暗く、さらに表示に方向性があり、いわゆる視角が狭い、という欠点がある。

これらの表示方法に対し、メモリー型液晶表示として、ネマチック液晶にコレステリック液晶を混合した組成物に十～数十Vの直流または交流電圧を加えると白濁を生じ動的散乱による表示と同様の表示状態が得られ、この白濁は印加電圧を除いた後も保持され、メモリー効果を示すこと；またこのメモリー状態の液晶に数kVの低周波電圧を印加するか、セルに機械的圧力を加えて液晶相に流れを生ずるか、あるいは表示メモリー化電圧の約2～5倍程度の電圧を印加した後電圧を急激に0Vにする方法により、上記白濁が除去されること；すなわちメモリーの消去が行われること；が知られている。上記白濁は電界効果によるものであり、本質的に電流が流れる必要はない。その上メモリー効果を考えると、このメモリー型液晶表示に要する単位時間当たりの消費電力は極めて小さくなる

ことが期待できる。また表示は偏光板が不要であり、表示が明るく視角が広いという特徴がある。

しかしながらこのネマチック-コレステリック混合液晶には、ネマチック液晶成分とコレステリック液晶成分の間に分子構造上の非常に大きな差違があり、安定な混合液晶の維持という点で問題がある。すなわち表示と消去の繰り返しにより、しだいに各液晶成分に相分離するなどの変化を生じ混合初期に比べて、表示電圧、消去電圧および応答速度の変化ならびにメモリー特性の劣化などの特性変化が現われ、さらには表示が認められなくなるようの場合さえある。さらに、この混合液晶を用いるメモリー型液晶表示には、前記した動的散乱効果による表示あるいは電界効果による表示に比べて、表示あるいは消去の応答性が遅いという欠点がある。

本発明者らは、上記したような従来のネマチック-コレステリック混合液晶の欠点を解決することを目的として研究を進めた結果、特定の有機ハロゲン化物を添加することにより上記欠点が著し

く改善されることを見出し本願発明に到達したものである。

すなわち、本発明のメモリー型液晶組成物は、

(a) ネマチック液晶70~95重量%とコレステリック液晶5~30重量%とからなる混合液晶、および

(b) 该混合液晶基礎で0.01~10重量%のアルキルハライドおよび/または弗魯系界面活性剤を含むことを特徴とするものである。

このようにして、上記した特定の有機ハロゲン化物を添加して得られた本発明の液晶組成物をメモリー型液晶表示素子として用いる場合には、次のような改善が得られるものである。

(1) 表示電圧、消去電圧、応答速度、メモリー特性などの長期安定化が図れる。

(2) 上記特性の安定化に加えて、表示電圧および消去電圧の低下、ならびに応答速度の迅速化が得られる。

(3) 作動温度範囲、特に低温域、が拡げられる。

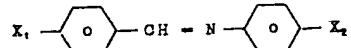
(4) また、表示のときのスレシホールド電圧の

安定性が著しく改善される。

以下、本発明のメモリー型液晶組成物を更に詳細に説明する。

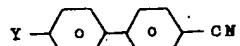
本発明の混合液晶中のネマチック液晶成分としては、従来ネマチック液晶特性を示すものとして知られている任意の化合物を単独で、あるいは二種以上併用して用いることができる。正の誘電異方性を有すると自の誘電異方性を有するとを問わない。このようなネマチック液晶化合物の例として、たとえば以下のものが挙げられる。

一般式



(ここで、 $X_1, X_2$ はそれぞれ炭素数1~8のアルキル基もしくはアルコキシ基、またはシアノ基)で表わされるシラフ液晶化合物、たとえば $p$ -ブチルベンジリデン- $p$ -シアノアニリン、 $p$ -メトキシベンジリデン- $p$ -エトキシアニリンなど。

一般式



(Y: 炭素数4~15のアルキルもしくはアルコキ

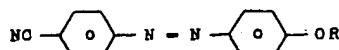
シ基、または炭素数8~30のアルキルフェニル基もしくはアルコキシフェニル基)のビフェニル液晶化合物、たとえば $p$ -ベンチル- $p$ -シアノビフェニル、 $p$ -ヘキシルオキシ- $p$ -シアノビフェニル、 $p$ -ブロキシ- $p$ -( $p$ -シアノフェニル)ビフェニルなど。

一般式



( $Z_1, Z_2$ は、それぞれ炭素数3~8のアルキル基; 炭素数4~8のアルコキシ基、シアノ基から選ばれ: ともにアルキル基であり得るが、ともにシアノ基、アルコキシ基でないことが好ましい)で表わされるフェニルベンゾエート液晶化合物、たとえば $p$ -シアノフェニル- $p$ -シアノベンゾエート、 $p$ -ベンチルオキシ- $p$ -ヘプチルベンゾエートなど。

一般式



(Rは炭素数4~8のアルキル基)で表わされるアゾ系液晶化合物、たとえば $p$ -シアノ- $p$ -ヘ

キシルオキシアゾベンゼンなど。

一般式



(A, B: それぞれ炭素数4~8のアルキル基またはアルコキシ基、シアノ基)で表わされるアゾキシ系液晶化合物、たとえば $p$ -ブチル- $p$ -ブチルアゾキシベンゼン、 $p$ -ヘキシルオキシ- $p$ -シアノアゾキシベンゼンなど。

上記ネマチック液晶化合物中の置換基としてのアルキル基およびアルコキシ基は直鎖状であることが好ましい。

以上のネマチック液晶化合物のうち、ビフェニル液晶化合物もしくはフェニルベンゾエート液晶化合物の少くとも1種をネマチック液晶成分として用いると、表示(特にメモリー化のための書き込み)電圧、消去電圧をさらに低下することが可能であり、また液晶の化学的安定性にもすぐれるので好ましい。また、このビフェニル液晶化合物とフェニルベンゾエート液晶化合物を、混合液晶(コレステリック液晶も含む)基準で、それぞれ

1～30重量%を上び50～94重量%の割合で混合すれば、得られる表示電子の作動温度範囲を拡げる効果ならびに応答速度の迅速化の向上が得られる。

また、混合液晶中のコレステリック液晶としては、コレステロールの誘導体：たとえばコレステリルホルメイト、コレステリルアセテート、コレステリルプロピオネート、コレステリルブチレート、コレステリルバレレート、コレステリルヘキサノエート、コレステリルヘプタノエート、コレステリルオクタノエート、コレステリルノノノエート、コレステリルデカノエート、コレステリルウンデシレート、コレステリルラウレート、コレステリルミリステート、コレステリルバルミテート、コレステリルマルガレート、コレステリルステアレート、コレステリルエルケート、コレステリルオレエート、コレステリルリノレート、コレステリルリノリオート、コレステリルクロトナー、ジコレステリルセバケート、ジコレステリルアジベート等の鎖状カルボン酸エステル；コレステリルベンゾエート、コレステリル-2-ニトロ

ベンゾエート、コレステリルジニトロベンゾエート、コレステリルシンナメート、コレステリルアニソエート、ジコレステリルフタレート等の芳香族カルボン酸エステル；コレステリルシクロヘキサンカルボキシレート、コレステリル-2-フロエート等の脂環族カルボン酸エステル；コレステリルメチルカーボネート、コレステリルエチルカーボネート、コレステリルメトキシエチルカーボネート、コレステリル-2、2、2-トリフロロエチルカーボネート、コレステリルドデシルカーボネート、コレステリル-2-(2-メトキシエトキシ)エチルカーボネート、コレステリル(2-エトキシエトキシ)エチルカーボネート、コレステリル-2-(2-ブトキシエトキシ)エチルカーボネート、コレステリルグリニルカーボネート、コレステリルシンナミルカーボネート、コレステリルアリルカーボネート、コレステリルメタリルカーボネート、コレステリルクロチルカーボネート、コレステリルオレイルカーボネート、コレステリルノリルカーボネート、コレステリル

-2-プロピル-1-イルカーボネート、コレステリル-2-メチル-2-ブロベン-1-イルカーボネート、等の炭酸エステル；さらにはコレステリルクロライド、コレステリルブロマイド、コレステリルニトレート等の他の無機酸のエステルがあげられる。

上記コレステリック液晶は少なくとも一種が用いられる。

本発明のメモリー型液晶成物に用いる混合液晶は、上記エマチック液晶とコレステリック液晶をそれぞれ70～95重量%対5～30重量%に混合することにより得られる。エマチック液晶が混合液晶中の、70重量%未満では応答性が遅くなり、場合によっては表示が生ぜず、また液晶が相分離し易くなる。また95重量%を超えるとメモリー性を失い、場合によっては表示も生じないことがある。

本発明では上記した混合液晶に添加剤としてその0.01～10重量%のアルキルハライドおよび/または非イオニック界面活性剤を加える。

アルキルハライドとしては、室温で液体のフ

化アルキル、塩化アルキル、臭化アルキル、ヨウ化アルキルが用いられる。炭素数4以上の塩化アルキル、炭素数3以上の臭化アルキル、炭素数2以上のヨウ化アルキル等が室温付近での作動特性、液晶との相溶性が特に良く、混合系の安定性が良いので好ましい。アルキル基は直鎖であると、分散熱のものであることを除く、また炭素数の上限はアルキルハライドを室温付近で液体とする頃まで定められ、好ましくは10以下である。このよう、アルキルハライドとしては、たとえば、ヨウ化エチル、ヨウ化アミル、ヨウ化ヘキシル、臭化ブチル、臭化ヘプチル、塩化アミル、塩化ヘプチル、塩化デシルなどが挙げられる。

また非イオニック界面活性剤としては混合液晶に可溶性であり、表面活性を示すものであれば、ノニオン系、アニオン系、カチオン系又は両性のいずれの非イオニック界面活性剤をも用いることができ、たとえばフルオロアルコキシポリフルオロアルキル硫酸エステル、フルオロカーボンスルホン酸塩、フルオロカーボンカルボン酸塩などのアニオン系界

面活性剤、たとえばヨ-フルオロアルキルスルホンアミドアルキルアミン $\alpha$ 級アンモニウム塩、ヨ-フルオロアルキルスルホンアミドアルキルアミン塩、ヨ-フルオロアルキルアミドアルキルアミン $\alpha$ 級アンモニウム塩、N-フルオロアルキルアミドアルキルアミン塩、N-フルオロアルキルスルホンアミドアルキルヘロメチルエーテル $\alpha$ 級アンモニウム塩などのカチオン系界面活性剤、たとえばフルオロカーボンスルホンアミド、フルオロカーボンアミノスルホンアミド、フルオロカーボンカルボキシスルホンアミド、フルオロカーボンヒドロキシスルホンアミド、フルオロカーボンスルホンアミドエチレンオキサイド付加物、フルオロカーボンヒドロキシスルホンアミド橢酸エステル、フルオロカーボンアミノ酸アミド、フルオロカーボン酸アミド、フルオロカーボンヒドロキシ酸アミド、フルオロカーボンヒドロキシ酸アミドのエチレンオキサイド付加化合物、フルオロカーボンヒドロキシ酸アミド硫酸エステル、フルオロカーボンヒドロキシ酸アミド硫酸エステル、フルオロカーボン

スルホン酸、フルオロハイドロカーボンカルボン酸、フルオロハイドロカーボンアルキルエステル、フルオロハイドロカーボンアルキルエーテル、フルオロハイドロカーボンカルボキシアルキルエステル、フルオロカーボンヒドロキシアミド、フルオロハイドロカーボンアルキルエステル硫酸、フルオロアルキルジアミンなどのクニオン系界面活性剤、たとえばベタイン型フルオロカーボンスルホンアミド結合を有するアルキルアミン、ベタイン型フルオロカーボン酸アミド結合を有するアルキルアミンなどの両性界面活性剤があげられる。

好みしい弗素系界面活性剤の例としては、米国ミネソタ・マニュファクチャーリング・アンド・マイニング・カンパニー(以下3社と略称する)から"FC"系列として販売されているFC95(バーフルオロオクタスルホン酸カリウム塩)、あるいはFC128(フルオロカーボンカルボキシスルフアミドカリウム塩)、FC170(ポリオキシエチレンフルオロカーボンスルホアミド)、FC431(ポリオキシエチレンフルオロカーボンアミド)など

が挙げられる。

上記アルキルハライドおよび/または弗素系界面活性剤は、それぞれ二種以上あるいはそれぞれ二種以上を混んで、それらの混合物として用いることもでき、その統合として前記混合液晶基準で0.01~10重量%添加される。添加量が0.01重量%未満では本質的な改善は得られず、10重量%を超えると液晶相を破壊する危険性があるので好みしくない。さらに詳しく述べれば、アルキルハライドのみを用いるときは0.5~10重量%、弗素系界面活性剤のみを用いるときは0.01~5重量%の範囲で用いることが好みしい。

本発明の液晶組成物には、上記添加剤とともに、アルキルスルホニウム塩、ハイドロキノンエステル等、アルキルアンモニウム塩などの有機健解質、さらにはその他の公知の添加剤を加えることができる。この場合にも、添加剤の総量は、本発明の添加剤も含めて前記混合液晶の10重量%を超えることは好みしくない。

本発明の液晶組成物は、上記した各成分を必要

により加熱して、液状を保ちつつ混合することにより得られる。加熱する場合は不活性雰囲気、特に真空中で行なうことが好みしい。

このようにして得られた本発明のメモリー型液晶表示組成物は、電子腕時計、クロックなどの電子時計、あるいは電子式卓上計算機などの耐久用表示部としてあれば適性を示す。

以下、実施例、比較例を挙げて本発明をさらに具体的に示す。例中では重量%を示し、液晶化合物のアルキル基、アルコキシ基は直鎖状のものである。

#### 比較例-1

市販のヨ-メトキシベンジリデン-ヨ-ブチルアニリン45~55%、ヨ-エトキシベンジリデン-ヨ-ブチルアニリン25~35%、ヨ-ヘキシルオキシベンジリデン-ヨ-シアノアニリン10~15%、およびコレステリルノナノエート5~15%よりなる混合液晶(A)を真空中で、NI点以上に加热溶解混合し、一对のネガラス電極間に厚さ10~20ミクロンのマイラー・フィルムをスペーサーとして挿

み込み；さらに該一対のネガガラスをエポキシ樹脂で接着固定して表示セルを構成した。こうして得られたセルの一対の電極間に32Hzの矩形波電圧を印加したところ10~35V(表示電圧)で白濁状態となつた。特に15~20Vの印加電圧(メモリー化電圧)では電圧除去後も白濁が残り、いわゆるメモリー状態が得られた。一方40V以上の電圧を印加すると白濁は得られなかつた。

また上記したようにメモリー状態にあるセルに対して40V以上の電圧(消去電圧)を印加すると白濁状態は直ちに透明状態になり、この状態で印加電圧を急激に0にすると透明状態が保たれた。

しかしながら、上記セルに20秒間に1秒の割合で20Vと45Vの32Hzの矩形波電圧を交互に繰り返し印加して、表示-消去の繰り返しによる寿命試験を行つたところ、5~10日で表示状態にむらが生じ、更に寿命試験を続けると表示の認められなくなる部分が現われた。この表示が認められなくなつた部分を顕微鏡で観察したところ液晶相に分離が認められた。

ト2%、p-シアノフェニル- $\alpha$ -ブチルベンゾエート15%、p-シアノフェニル- $p'$ -ベンチルベンゾエート3%、p-シアノフェニル- $p'$ -ヘキシルベンゾエート20%、p-シアノフェニル- $\alpha$ -ヘプチルベンゾエート20%、p-シアノフェニル- $\alpha$ -オクチルベンゾエート20%およびp-ヘキシルオキシ- $\alpha$ -ブチルベンゾエート20%からなるフェニルベンゾエート系ネマチック液晶93%と、コレステリルクロライド7%とを、真空中でNI点以上に加熱熔融混合して、混合液晶(B)を得た。

得られた混合液晶を通常の方法で作られた表示セル中に封入し、表示電圧および対向電極間に、直流または交流電圧を印加したところ、3~13Vで白濁状態となり、特に7~12Vの電圧ではメモリー化が得られた。このメモリー状態は15V以上の交流電圧の印加により消去され透明状態にもどつた。

しかし、50Hzのサイン波による交流電圧10Vおよび20Vを交互に30秒に1秒の割合で印加した

#### 実施例-1

比較例-1で用いた混合液晶(A)に、その0.5重量%のヨウ化エチルを添加して液晶組成物を得た。この液晶組成物を用いて比較例-1と同様にセル組みした。

得られたセルを用いて、比較例-1と同様に表示-消去試験をしたところ、メモリー化電圧7~20V、消去電圧35V以上の結果が得られた。またこのセルを用いて比較例-1と同一条件で寿命試験をしたところ、90日間の試験によつても表示むらその他の変化は認められなかつた。

このヨウ化エチルの添加量を0.05%としても添加の効果は認められ、また10%まで添加しても液晶状態は保たれ、寿命は改善された。

さらにヨウ化エチルの代わりに炭素数3~10の直鎖または分岐のヨウ化アルキル、臭化アルキル、あるいは炭素数4~10の塩化アルキルを用いても同様の効果が認められた。

#### 比較例-2

p-シアノフェニル- $\alpha$ -ブロピルベンゾエー

ところ1カ月で表示状態にむらを生じ、顕微鏡によると液晶相に分離が認められた。

#### 実施例-2

上記混合液晶(B)にその0.1%の3M社製ファミ系界面活性剤FC-170(ポリオキシエチレンフルオロカーボンスルホアミド)を添加し、比較例-2と同様にセル組みした。得られたセルを用いて比較例-2と同様に試験したところ、同様の表示および消去電圧が得られ、連続駆動テストにおいては3カ月たつても表示むらや屏相用の分離は全く認められなかつた。

またFC-170の添加量を3%に増加したところ、低温域での粘度増加が抑制され、使用可能温度域が広げられた。

さらにFC-170の代わりに、同じ3M社製のFC-95、-98、-126、-128、-134、-176、-430、-431を用いてテストしてみても同様の結果が得られた。

#### 比較例-3

p-ベンチル- $\alpha$ -シアノビフェニル80%、p

-ヘキシル-4-シアノビフェニル16%および4-ヘキシルオキシ-4-シアノビフェニル4%からなるビフェニル系ネマチック液晶87%と、コレステリックオレエート13%を加え真空中で加熱溶解混合して混合液晶(D)を得た。

この混合液晶を用いて比較例-1と同様にセル組みし、32Hzの矩形波電圧を印加し、30秒に2秒の割合で10Vでメモリー化、20Vで消去を交互に行う連続駆動試験を行ったところ約2週間で表示むらを生じた。

#### 実施例-3

上記混合液晶(D)に、その5%のPC-431(ポリオキシエチレンフルオロカーボンアミド)を添加して液晶組成物を得た。混合液晶(D)のみでは約10%以下で粘度の急上昇と、さらには横固状態が生じたが、この組成物では横固状態となる温度が低下した。この低温域での粘度上昇の抑制効果は、PC-431の添加量の増加に従って増大した。

この組成物を用いて比較例-3と同様にセル組みし、組込み電圧10V、消去電圧20Vで連続駆動

試験を行ったところ、3カ月経過後も表示むらや液晶相の分離は認められなかつた。

PC-431の代わりにPC-95、-98、-126、-128、-134、-170、-176、-430を添加した場合も同様の効果が認められた。

#### 比較例-4

p-シアノフェニル-4-ブチルベンゾエート47%、p-シアノ-4-ヘプチルビフェニル21%およびp-シアノフェニル-4-ヘキシルベンゾエート32%からなるネマチック液晶(ビフェニル液晶化合物とフェニルベンゾエート液晶化合物の併用系)の90%とコレステリルノナノエート10%どからなる混合液晶(D)を比較例-1と同様にセル組みし、比較例-1と同様に表示ならびに消去試験をしたところ、表示電圧3~10V、メモリー化電圧5~9V、消去電圧11V以上の結果が得られた。表示、消去に要する応答時間はそれぞれ1~2秒および0.5秒であった。またメモリー化電圧および消去電圧をそれぞれ6Vおよび12Vとした以外は比較例-1と同様にして連続駆動試験を行

ったところ、約1カ月で表示むらが発生した。

#### 実施例-4

混合液晶(D)に、その0.5%の塩化アミルを添加し、得られた組成物を用いて、比較例-4と同様にセル組みならびに表示、消去試験を行ったところ、表示最低電圧が2Vまで下がり、駆動電圧の安定化が見られた。

また上記組成物に更にPC-95(バーフルオロオクタスルホン酸カリウム塩)を0.2%添加して同様にセル組みならびに表示試験を行ったところ、表示および消去に要する応答時間はともに比較例-4の場合の約1/2~1/3に短縮された。さらに、このセルを用いて比較例-4と同様に連続駆動試験を行ったところ、3カ月経過後も表示むらならびに液晶相の分離が認められなかつた。

#### 実施例-5

比較例-2で用いた混合液晶(D)にその1%の臭化ブチルおよび1%のヨウ化ヘキシルを加えて組成物を得た。

この組成物を用いて、比較例-2と同様にセル

組み、ならびに表示-消去試験を行ったところ、表示電圧3~13V、メモリー化電圧7~12V、消去電圧15V以上の結果が得られた。

また、このセルを用いて比較例-2と同様に連続駆動試験を行ったところ、3カ月経過後も表示むらの発生、液晶相の分離は認められなかつた。

#### 実施例-6

比較例-3で用いた混合液晶(D)に、その0.5%のPC-128(フルオロカーボンカルボキシスルフアミドカリウム塩)および0.5%のヘプチルクロライドを添加して組成物を得た。

この組成物を用いて、比較例-3と同様にセル組みし、32Hz矩形波電圧を印加して表示、消去試験を行ったところ、同一条件下で比較例-3のセルを用いたときは表示電圧3~12V、メモリー化電圧、消去電圧15V以上であったのに対し、表示電圧2~12V、メモリー化電圧3~7V、消去電圧13~15Vの結果が得られた。

また、このセルを用いて、比較例-3と同様に連続駆動試験を行ったところ、3カ月後も表示

示むらや液晶相の分離は認められなかつた。

また、この組成物には低温域での粘度増加の抑制効果も認められた。

実験例-7

p-ペンチル-p'-シアノビフェニル79.8%、  
p-アミロキシ-p'-シアノビフェニル2.0%、  
p-ヘキシル-p'-シアノビフェニル15.3%、p-  
-ヘプチルオキシ-メ-シアノビフェニル1.4%、  
p-オクチルオキシ-メ-シアノビフェニル1.3%、p-ブチル-p'- (p-シアノフェニル)ビ  
フェニル0.2%からなる混合液晶に、0.05%の  
PC-78および0.1%のPC-128を添加して組成物を得た。

この組成物を用いて、比較例-3と同様にセルを組した。得られたセルに、32Hz 矩形波電圧を印加して表示、消去試験を行つたところ；同一条件下比較例-3のセルを用いたときは表示電圧3~12V、メモリー化電圧、消去電圧15V以上であったのに対し；表示電圧2~12V、メモリー化電圧3~7V、消去電圧13~15Vの結果が得られた。

また、このセルを用いて、比較例-3と同様に連続駆動試験を行つたところ、3カ月経過後も表示むらや液晶相の分離は認められなかつた。

また、この組成物には低温域での粘度増加の抑制効果も認められた。

出願人代理人 猪 股 清